



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5 H01M 10/40	A1	(11) 国際公開番号 WO 90/10317 (43) 国際公開日 1990年9月7日 (07. 09. 1990)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00210 (22) 国際出願日 1990年2月21日 (21. 02. 90) (30) 優先権データ 特願平1/44328 1989年2月22日 (22. 02. 89) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒540 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中長偉文 (NAKAHO, Yoshifumi) [JP/JP] 大伏昭嘉 (INUBUSHI, Akiyoshi) [JP/JP] 多田祐二 (TADA, Yuji) [JP/JP] 〒771 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima, (JP) (74) 代理人 弁理士 田村 巖 (TAMURA, Iwao) 〒530 大阪府大阪市北区曽根崎1丁目2番8号 マルビル 田村特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 DE, US.		
添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title: ALL-SOLID-STATE SECONDARY LITHIUM BATTERY (54) 発明の名称 全固体リチウム二次電池 <div data-bbox="609 1323 1039 1480" data-label="Image"> </div> (57) Abstract This invention provides an all-solid-state secondary lithium battery comprising a layered oxide film of the general formula: $(V_2O_5)_x \cdot (A)_{y-z} \cdot H_2O$ as a positive electrode active material (1), lithium or its alloy as a negative electrode active material (2), and a compound represented by the formula: $\{[N=P(E)_2]_a (LiX)_b\}$ as an electrolyte (3), wherein $x+y=1$, $y=0.03-0.5$, and $z=0.1-1.6$; A is at least one oxide selected from among GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , TeO_2 , Bi_2O_3 , Cr_3O_8 , and ZrO_2 ; $[N=P(E)_2]$ represents an oligoethyleneoxy polyphosphazene compound having sulfone groups or a mixture of such compounds; X represents an anion; a is a real number having a value ranging from about 0.001 to about 4, and b is an integer having a value in the following range: $3 \leq b \leq 200,000$.		

(57) 要約

本発明は、一般式 $(V_2O_5)_x \cdot (A)_y \cdot zH_2O$ で表される層状構造酸化物膜を正極活物質(1)とし、リチウム或いはリチウム合金を負極活物質(2)とし、式 $\{ [N=P(E)_2] \cdot (LiX)_a \}_b$ で示される化合物を電解質(3)とする全固体リチウム二次電池を提供する。

(ここで $x+y=1$ 、 $y=0.03 \sim 0.5$ 、 $z=0.1 \sim 1.6$ 、 A は GeO_2 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 TeO_2 、 Bi_2O_3 、 Cr_2O_3 及び ZrO_2 から選ばれる1種以上の酸化物、 $[N=P(E)_2]$ はスルホン基を有するオリゴエチレンオキシポリホスファゼン又はその混合物、 X はアニオン、 a は約 $0.001 \sim$ 約 4 の実数値、 b は $3 \leq b \leq 200000$ の範囲の整数値である)

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバドス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	HU ハンガリー	NO ノルウェー
BJ バナン	IT イタリア	RO ルーマニア
BR ブラジル	JP 日本	SD スーダン
CA カナダ	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CF 中央アフリカ共和国	KR 大韓民国	SN セネガル
CG コンゴ	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CH スイス	LK スリランカ	TD チャード
CM カメルーン	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DE 西ドイツ	MC モナコ	US 米国
DK デンマーク		

- 1 -

明 細 書

全固体リチウム二次電池

(技術分野)

本発明は全固体リチウム二次電池に関するものであり、更に詳しくは層状構造酸化物を正極活物質とし、ポリホスファゼン複合物を電解質とするリチウム二次電池に関するものである。

(背景技術)

現在、汎用されている二次電池には、鉛蓄電池やニッケル・カドミウム電池があり、これらは単セルの電池電圧が2 V程度で水溶液を使用した電池である。近年、高エネルギー密度の二次電池として、単セルで3 V以上の高電圧が得られる、リチウムを負極とする二次電池の研究、開発が盛んである。しかし、リチウムを用いる場合、リチウムが水等と反応するため、水系電解質を使用できず非プロトン系の電解質を使用せねばならない。そして、現在、極性有機溶媒が多用されているものの、これらの大部分は、低沸点(高蒸気圧)、可燃性のため、液漏れあるいは破損による周辺部材の汚損、引火、発火並びに誤使用、過充電による爆裂の危険性を有している。更に、二次電池の用途である充放電の繰り返しにより、負極上にデンドライトが生成し、充放電効率の低下、及び正、負極の短絡等の問題を有している。このため、デンドライトを防止し、負極の充放電効率、サイクル寿命を改良するための技術

- 2 -

開発も数多く報告されており、例えばメチル化した環状エーテル系溶媒を電池の電解液の溶媒として用いる方法〔ケー・エム・アブラハム等“リチウムバッテリーズ”、ジェー・ピー・ガバノ、編集、アカデミックプレス発行、ロンドン(1983年)；K. H. Abraham et al. in “Lithium Batteries”, J. P. Gabano, editor, Academic press, London (1983)〕や電解液系にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンオキサイド等の添加物を加え、Li界面にイオン導電性の保護皮膜を形成する方法〔ジャーナル・オブ・パワーソースズ、第12巻、第2号、第83頁～144頁(1984年)；Journal of Power Sources, 12 (1984) や特開昭60-41773号公報等〕、又、電極自体をAlと合金化することにより、Liのデンドライトを防止する方法〔特開昭59-108281号公報〕等が提案されている。

一方、フランス特許公開第2442512号及びヨーロツバ特許第13199号において、エム・アーマンド及びエム・ダクロット(M. Armand and M. Duclot)は薄膜ポリマー電解質による新規な高エネルギー密度の二次電池を開示している。ヤオら〔ジャーナル・オブ・インオーガニク・ヌクレアー・ケミストリー(Yao, et al., J. Inorg. Nucl. Chem.), 1967年、29、2453〕及びファリングトンら〔サイエンス(Farrington et al., Science)1979年、204、1371〕は無機イオン伝導性固体を全般的に記載しているが、これらの固体は粉末であるため、電池等への加

工時に高圧プレスによるペレット化が必要で、生産性、均一性等を得る上で大きな障害となっている。又、得られるペレットは堅く、もろいため、薄型、大面積化が困難であり、電極活物質との接合において、大きな圧力で密着させねばならず、作業性、密着性に問題を有している。更に、電池作動時の電極材料の体積変化に追随し、補償することが困難で電解質破壊の危険を有している。セクエリアら〔エクステンデイド・アブストラクト、163回、ミーティング・エレクトロケミカル・ソサエティ (Sequilar et al., Extended Abstracts, 163rd Meeting Electrochemical Society)、1983年、83、751アブストラクト (Abstract)、第493号〕は溶媒を含まない薄膜ポリマー電解質による新規な設計の電池を記載しており、該電解質のテスト結果として約100℃の媒体温度で用いることができる旨記載されているものの、室温伝導度が $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ と低く十分とはいえない。

又、ビー・エム・ブロンスキー等はジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ 第106巻 6854頁、1984年 (P. M. Blonsky et al., J. Am. Chem. Soc. 106, 6854, 1984) に電気化学電池用電解質として、ポリホスファゼン (MEEP) が有用であると記述している。しかしながら、彼等は30℃から97℃の範囲で交流電導度のデータを開示しているにすぎず、直流での充放電を成し得ていない。

更に、ブロンスキーは彼の博士論文 (University Microfilms International Dissertation

- 4 -

Information Service, 8610511, Northwestern University, P H . D . 1986)の71頁にM E E P / C F , S O , L i及びL i B F ,系のリチウムの輸率が約0.4~0.2と報告している。

直流条件下のイオン移動を目的とする場合、目的イオンの選択的移動が非常に重要である。なぜなら、目的イオンは極材料より恒常的に供給されるため、その数は殆ど変化しないが、対イオンは対極からの供給がないため、対極附近ではその数が非常に少なくなり、この為に電導度が著しく低下する。そして、この傾向は高電界、長時間となるほど増大する。しかるに、塩溶解度並びに拡散移動度が液体に比べて小さい固体電解質においては、目的イオンの輸率が1であることが理想であり、できるだけ1に近いことが望ましい。このように、有機系の高分子固体電解質は、易加工性、柔軟性の長所を有し、無機固体電解質の欠点をカバーしうると予想されることから、非常に有望視されているものの、実用化を阻む別の問題を有している。加うるに、構築された電池が期待どおり作動するか否かは、電池構成部材の単独の物性のみでは判断できず、電池としての確認試験が不可欠である。例えば部材間の界面インピーダンス、電流効率、耐レドックス性、経時安定性等の問題がある。

本発明の目的は

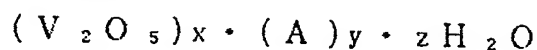
- (1) 液漏れ、破損による汚損並びに危険性、
- (2) デンドライト生成による効率低下と短絡、
- (3) 室温での伝導性と輸率の観点から、

- 5 -

最終的には通常环境温度で正常に作動する高エネルギー密度の二次電池用電解質として使用しうる化合物を用いた全固体リチウム二次電池を提供することにある。

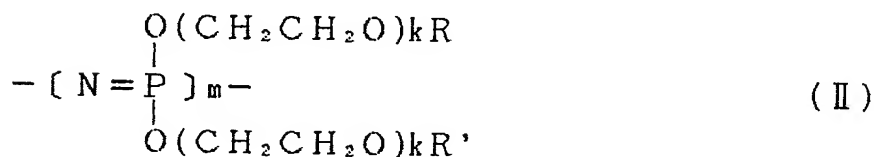
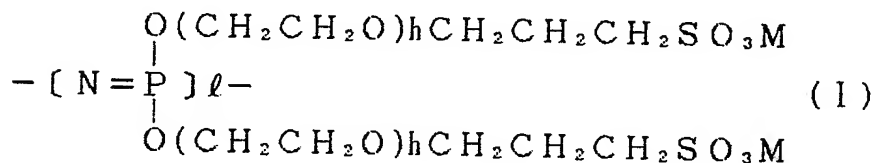
(発明の開示)

本発明は一般式

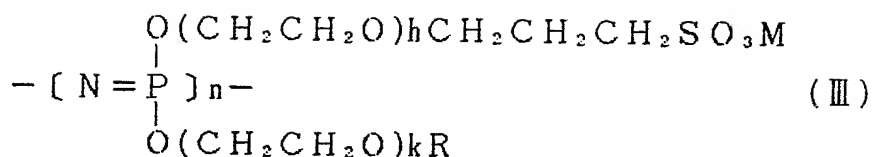


(ここで $x+y=1$, $y=0.03\sim 0.5$, $z=0.1\sim 1.6$, Aは GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , TeO_2 , Bi_2O_3 , Cr_3O_8 及び ZrO_2 から選ばれる1種以上の酸化物を示す。)で表わされる層状構造酸化物を正極活物質とし、リチウム或いはリチウム合金を負極活物質とし、式 $\{[N=P(E)_2] \cdot (LiX)_a\}_b$ で示される化合物を電解質とする全固体リチウム二次電池に係る。

i) $[N=P(E)_2]$ は次式(I), (II), (III)で示されるセグメントが任意に配列したスルホン基を有するオリゴエチレンオキシポリホスファゼン又はこれらの混合物、



- 6 -



- ii) X はアニオン、
- iii) M は I 及び II 族の金属、
- iv) R、R' は独立にメチル、エチル又はプロピル基、
- v) h 及び k はエチレンオキシ単位の平均の繰り返し数でそれぞれ、 $0 \leq h \leq 15$ 、 $0 \leq k \leq 22.5$ の範囲の実数値、
- vi) a は (LiX) と $[\text{N}=\text{P}(\text{E})_2]$ の比であり、約 0.001 ~ 約 4 の実数値、
- vii) l 、 m 、 n は $3 \leq b = l + m + n \leq 200000$ の範囲の 0 又は正の整数値をとり、かつ $l + n \neq 0$ を意味する。

本発明においては、デンドライトの生成が媒体の対流によるものであり、液漏れが液体の流動性に帰するものであり、引火は有機溶媒の可燃性と高蒸気圧によるものと判断した。しかるに、前記(1)、(2)の問題点を解決するためには、電解質が非流動性で、難燃もしくは不燃性、且つ低蒸気圧であればよく、これらの条件を満たすものとして既に難燃剤として使用されている特開昭58-41889号記載の物と類似の、固体状で且つ難燃性のポリホスファゼンに帰結した。

又、電解質が室温で高い伝導度を発現するためには、室温での伝導イオン数が多く、動きやすいことが条件であり、このためには塩の溶解度が大で高解離度でなければならない、且つガラス転移温度(T_g)が低くなければならない。更にこの伝導度が安定に維持されるた

めには、経時的に分極を生じないことが必要であり、高い目的イオン輸率を得ねばならない。

本発明者らは、ポリホスファゼンの T_g が -70°C 以下と低温であり、側鎖に各種作用性基を導入しうることに着目し、種々検討を加えた結果、側鎖に強誘電部位を組み込むことによりイオンの挙動を変化させることを見い出し、(3)の問題点を解決した。

尚、本発明の作用性基の1つであるアルキルスルホン基の効果に関しては詳細は不明であるものの、強誘電性のスルホン基が、添加されたイオン種と相互作用をし、イオン解離や移動度並びに移動イオンの選択性に好都合に働いているものと推定される。

本発明の上記化合物において、好ましくはXが
 CF_3SO_3^- 、 NCS^- 、 I_3^- 、 NO_3^- 、 CF_3COO^- 、
 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 NO_2^- 、 SiF_5^- 、 FSO_3^- 、
 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 TCNQ^-
 (7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン)、
 CCl_3COO^- 、 DDQ^{2-} (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 、 AlCl_4^-
 及び $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CFHCF}_2\text{SO}_3^-$ [R は
 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}'$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n-\text{R}'$ 、
 $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}'$ を示し、R' は H、 CH_3 、
 CH_3]

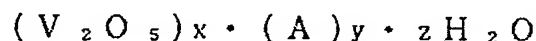
C_2H_5 又は C_3H_7 であり、n はオリゴエチレンオキシ
 又はオリゴプロピレンオキシ鎖の平均の繰返し数を
 示すもので $0 \leq n \leq 10^5$ の実数値をとる。] から選ばれ

るアニオンである。

本発明の $[N = P(E)_2]b$ は特開昭 63-162724 に基づいて製造することができ、このものに LiX で示される塩を添加、相溶させることにより本発明の電解質用化合物を得ることができる。この化合物は約 $-80^{\circ}C$ ~ 約 $30^{\circ}C$ のガラス転移温度を有し、緒方らの方法(ポリマープレプリント、ジヤパン Vol. 35, No. 8, 2626頁)に従って測定したリチウムカチオンの輸率は $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ で $0.55 \sim 0.65$ 、 CF_3SO_3Li で 0.74 、 $CH_3OCH_2CH_2CFHCF_2SO_3Li$ で 0.90 であつた。このようにリチウムカチオンの輸率が 0.5 を上回っていることはリチウムイオン電導が主体であることを示しており、非常に良好な結果である。

本発明において電気化学電池とは、正電極及び負電極が本発明の電解質を介して接触し、かつ該電解質により電気的に分離されているもので、通常用いられているように電極間での全体の酸化還元反応が起電力を生じるか、又は該電池にエネルギーを加えると、その状態が変化するように配置された 2 つの電極の組み合わせを言う。電気化学電池には一次及び二次電池、燃料電池、イオン選択センサー、電気化学的表示装置及び電子積分器が包含される。

本発明において用いられる正極活物質は一般式



(ここで $x+y=1$, $y=0.03 \sim 0.5$, $z=0.1 \sim 1.6$,
 A は GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , MoO_3 , WO_3 ,
 Nb_2O_5 , TeO_2 , Bi_2O_3 , Cr_3O_8 及び ZrO_2 か

ら選ばれる1種以上の酸化物を示す。)で表わされる層状構造酸化物である。ここで V_2O_5 に配合される酸化物の配合比は0.03~0.5、望ましくは0.05~0.25であり、配合比が0.03未満では耐過放電性が不十分であり、0.5を越えると放電容量が低下するので好ましくない。又、 z は0.1未満では結晶化し、1.6を越えると過剰の水分が Li と反応し、電池の特性を劣化させるので好ましくない。尚、本発明における層状構造酸化物とは、平坦な基板の上に後述する方法によつて膜を形成した場合、第5図に示すようなX線回折パターンを示すもので基板に平行な層状の構造となるものを言う。

このような層状構造酸化物は、常用の方法を適用して調製することができる。即ち、 V_2O_5 と添加する他の酸化物を所定量比で混合し、得られた混合物を熔融し、この熔融物を冷却した銅板や銅製のロールに接触させて急冷させたものを水に溶解する。又、熔融物を直接水中に投入して急冷、溶解させてもよい。又、添加する酸化物によつては V_2O_5 のみを上述のような方法で水に溶解した後に、添加すべき酸化物を直接或いは水溶液として添加溶解する方法も採用することができる。そして更には、 V_2O_5 のアルコキシド $VO(OR)_3$ と添加する酸化物のアルコキシドを所定量比に混合後、加水分解して調製することもできる。又、バナジン酸アンモニウム水溶液等をイオン交換樹脂で処理し、アンモニウムイオンを除去する方法でも可能である。このようにして調製した酸化物の水溶液を乾燥す

ることによつて目的とする層状構造酸化物を得ることができるが、この乾燥工程においてもスプレードライ法による粉末、スピコート法による薄膜等、その目的に応じて様々な方法を採用できる。このため、かかる層状構造酸化物を用いて正極とする場合、上述の水溶液をニッケル、ステンレス等の電導性支持体上に直接塗布、乾燥して得た膜を正極としたり、或いは、得られた層状構造酸化物粉末に更に導電性を付与するためアセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイトのような導電性粉末を混合し、これに更にポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリスチレンのような結合剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を混練、成形して所定厚みのペレット又はシートとして、ステンレス、ニッケル等の金網等に着設し正極とすることもできる。

又、この時、結合剤に替えて、或いは結合剤と共に本発明で使用されるホスファゼンポリマーを適当量混合し、同じように成形したり、或いは、層状構造酸化物の水溶液に、かかるホスファゼンポリマーを適当量溶解してから乾燥、成膜したり、或いは乾燥して粉末状としてから導電性粉末等と混合、成形したりする方法は、リチウムイオンの伝導を促進し、内部抵抗の小さい電池を形成できるため有益な方法である。

一方、本発明において用いられる負極活物質は、リチウム或いはリチウム合金である。これらを負極とする場合は、一般に行なわれているようにシート状とし、そのシートをニッケルやステンレス等の導電性網等に

圧着して用いることができる。

電池の作製方法は、例えば所定のステンレス板に層状構造酸化物の水溶液を塗布し、乾燥後、予め調製しておいたポリマー電解質の溶液を塗布し、脱溶媒して成膜後、不活性ガス雰囲気下で別に作製したリチウムコートステンレス板とシール材を用いて真空シールすることにより得られる。又、電池構成上、必要に応じて微孔性セパレータ膜に上記の電解質を含浸して用いることもできる。

上記の各部材を使用して本発明の全固体二次電池を作成した一例を第4図に示す。この電池はシート型の電池の一例を示したもので、適用形態はこの限りでなく、ボタン型、筒型等の電池にも適用できるのは言うまでもない。

(図面の簡単な説明)

第1～2図は実施例1で得られたポリホスファゼンのNMRチャート、第3図はそのGPC分析チャート、第4図は本発明による電池の一具体例であるシート型薄膜電池の断面概略図である。第5図は本発明において用いられる層状構造酸化物を平坦な基板に膜状に形成した場合のX線回折図形を示した一例である。第4図において、1は層状構造酸化物膜、2は金属リチウム、3はポリホスファゼン電解質、4はステンレス箔、5はシール材である。

(発明を実施するための最良の形態)

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{CH}_3$ の k の平均値が約 7 であるオリゴエチレングリコールモノメチルエーテル 375ミリモルと $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_h\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の h の平均値が約 7 であるオリゴエチレングリコールモノアリルエーテル 54ミリモルを THF 約 500ml に溶解し、これに n -ブチルリチウム 390ミリモルのヘキサン溶液を $-20 \sim -10^\circ\text{C}$ で約 30 分間で滴下した。一方、ヘキサクロルトリホスホニトリルを重合管に入れて真空ラインに接続し、加熱溶解と冷却固化そして脱気を数回くり返したのち減圧封管し、 250°C で約 8 時間重合を行い、未反応のヘキサクロルトリホスホニトリルを約 70°C で約 7 時間減圧昇華して除去し、白色ゴム状のジクロルホスホニトリルポリマーを得る。

このジクロルホスホニトリルポリマー 130 ユニットミリモル (15.1g) をジオキサン約 100ml に溶解し、先に調製したリチウムアルコラート中へ $-15 \sim -10^\circ\text{C}$ で約 45 分間で滴下し、引き続いて 5 時間還流する。処理は濃縮後、水を加え、希塩酸で中和した後セロファン膜を用いて透析を行い、この水溶液 200ml をサンプリングし、水を除去して、黄色ゴム状物 9.67g を得た。

このポリマーの各種分析結果は以下の通りであり、 ^{31}P -NMR では -11.6ppm (対リン酸) にポリホスホニトリルに基づく吸収を認め、IR では置換基および主鎖に基づく 3075cm^{-1} (C-H), $1245 \sim 1320\text{cm}^{-1}$ (P=N) の吸収を認め、活性塩素濃度が 0.015% 以下であること、P 含有率が 4.52% であること、及び ^1H -NMR (第 1 図) の積分値並びに沃素化法によるアリル基

- 13 -

の定量値より次の構造を確認した。

$[N = P\{O(CH_2CH_2O)_{6.5}CH_3\}_{1.62}\{O(CH_2CH_2O)_{6.5}CH_2CH=CH_2\}_{0.38}]_n$ また GPC 分析より、重量平均分子量は 773000、分散度は 23.9 であった。

これらの分析値に基づき、先の透析液 1130ml (ポリマー含有量 54.6g: アリル基 0.028 当量) に亜硫酸リチウム 0.2 モルを水 100ml に溶解して添加し続いて、亜硫酸水素リチウム 0.4 モルと亜硫酸リチウム 0.2 モルを 250 ml の水に溶解したものを、温度約 25℃ に於いて約 5 分間で滴下し、70~93℃ で 1 時間反応させた。反応物はセロファンチューブにて 66 時間透析を行つた後濃縮し、低温 DSC 分析において -70.2℃ にガラス転移点 (T_g) を有する微黄色粘性物 52.3g (92%) を得た。

このポリマーの各種分析結果は以下の通りであり、 ^1H-NMR (第 2 図) より 5.0~5.5ppm のアリル基のピークが消失し、2.0 及び 2.8ppm 附近にプロピルスルホン酸の β メチレンと α メチレンのピークの出現を確認し、又 $^{31}P-NMR$ よりポリホスホニトリルの骨格に変化のないことを確認して目的の反応が進行したことを確認した。尚このポリマーの水系 GPC 分析の結果 (第 3 図)、重量平均分子量が 612000 で分散度が 13.4 であることが分かった。又元素分析の値は P が 4.55%、S が 1.71%、Li が 0.30%、C が 47.56%、H が 8.28%、N が 2.25% であることから

$[N = P\{O(CH_2CH_2O)_{6.5}CH_3\}_{1.62}\{O(CH_2CH_2O)_{6.5}CH_2CH_2CH_2SO_3Li\}_{0.38}]_n$ の組成を

有するものと考えられる。尚、この組成の各元素の理論含有率は P が 4.31%、S が 1.69%、Li が 0.37%、C が 47.78%、H が 8.19%、N が 1.94% である。

実施例 2

実施例 1 と同様に合成したアリル基を有するホスファゼンポリマー

$[N = P\{O(CH_2CH_2O)_{6.5}CH_3\}_{1.62}\{O(CH_2CH_2O)_{6.5}CH_2CH=CH_2\}_{0.38}]_n$ の水溶液 (ポリマー量 21.45g) に $KHSO_3$ (0.33 モル) と K_2SO_3 (0.11 モル) の水溶液を用いて、実施例 1 と同様に 75~88℃ で 1 時間反応させ、処理して、重量平均分子量が 358000 で分散度が 9.9 であり、また元素分析値 P が 4.11%、S が 1.78%、K が 2.11% である $[N = P\{O(CH_2CH_2O)_{6.5}CH_3\}_{1.63}\{O(CH_2CH_2O)_{6.5}CH_2CH_2CH_2SO_3K\}_{0.37}]_n$ の組成を有するポリマーを得た。

実施例 3 ~ 15

実施例 1 と同様にして合成した、第 1 表に示すアリル基を有するホスファゼンポリマーを使用し、同様な比率の亜硫酸塩及び亜硫酸水素塩を使用して反応を行い、 ^1H-NMR 、 $^{31}P-NMR$ 、元素分析等により合成物の確認をして、第 2 表に示す結果を得た。この結果よりポリマー側鎖の組成を第 3 表のごとく決定した。

尚、生成物組成の $CH_2CH=CH_2$ 及び CH_3 の値は、 $NP\{O(CH_2CH_2O)_hCH_2CH=CH_2\}_a\{O(CH_2CH_2O)_kCH_3\}_b$ に於ける a 及び b の値を表わ

すものである。また*は $n\text{-BuLi}$ の代わりに NaH を用いて反応したものである。

第 1 表

実施例	$(\text{NPCl}_2)_n$ n ユニツト モル	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_h\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ h モル	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{CH}_3$ k モル	$n\text{-BuLi}$ モル
3	ポリマー 0.025	7 0.0055	7 0.077	0.075
4	ポリマー 0.099	7 0.110	7 0.220	0.300
5	ポリマー 0.066	7 0.055	7 0.165	0.200
6	ポリマー 0.086	7 0.026	7 0.259	0.250
7	ポリマー 0.107	0 0.064	2 0.420	0.372
8	ポリマー 0.0267	0 0.010	7 0.090	0.086
9	ポリマー 0.109	1 0.065	2 0.430	*0.354
10	ポリマー 0.162	1.5 0.084	2 0.630	*0.56
11	ポリマー 0.175	5 0.116	3 0.462	0.525
12	ポリマー 0.114	0 0.180	0 3.000	*0.320
13	ポリマー 0.073	10 0.240	0 0.054	0.274
14	ポリマー 0.063	0 0.050	22.5 0.152	0.180
15	ポリマー 0.042	10 0.047	22.5 0.093	0.127

第 1 表 (続 き)

実施例	生成物組成 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 / \text{CH}_3$	収 量 (g)	活性塩素 (%)	分子量 M_w	分散度 M_w/M_n	T_g (°C)
3	0.05	14.8	0.026	247000	10.9	
4	0.82	68.4	0.030	323000	18.3	
5	0.53	42.8	0.060	256000	13.2	-76.3
6	0.14	52.8	0.022	279000	16.1	-73.7
7	0.28	20.0	0.023	4550	1.7	
8	0.31	11.8	0.030	524000	20.7	
9	0.45	26.0	0.028			
10	0.34	15.3	0.051			
11	0.37	20.6	0.044	50000	4.0	
12	0.32	4.3	0.011	43100	4.1	
13	1.20	44.0	0.020	6000	2.3	
14	0.14	40.6	0.035	108000	13.8	
15	0.34	26.0	0.022	73000	5.9	

- 17 -

第 2 表

実施例	$\text{NP}\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_h\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}_a\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{CH}_3\}_b$ 仕込量(g)	Li_2SO_3 モル	LiHSO_3 モル	反応温度 (°C)
3	13.3	0.045	0.090	71~84
4	54.7	0.40	0.80	70~93
5	28.8	0.02	0.04	84~93
6	20.9	0.05	0.10	80~92
7	9.1	0.025	0.10	65~85
8	10.6	0.05	0.10	77~83
9	14.1	0.18	0.36	81~84
10	7.0	0.025	0.05	65~82
11	9.4	0.025	0.05	65~100
12	2.4	0.023	0.047	80~97
13	24.0	0.15	0.30	80~100
14	29.0	0.0073	0.0146	80~94
15	15.6	0.0097	0.0194	80~97

第 2 表 (続き)

実施例	反応時間 (Hr)	最終pH	平均分子量 M_w	分散度 M_w/M_n	元素分析値(%)		
					P	S	Li
3	1	7.7	112000	4.4	4.25	0.22	0.05
4	1.75	7.4	303000	13.7	3.80	3.21	0.70
5	1	7.4	133000	5.2	4.09	0.59	0.13
6	1	7.5	163500	5.6	3.87	2.12	0.46
7	2	8.3			10.67	3.08	0.67
8	1	7.8	133000	5.8	4.56	1.46	0.32
9	1	8.4	83000	4.6	9.84	4.57	1.00
10	1	8.6			9.85	3.46	0.76
11	1	7.6			6.95	2.65	0.58
12	1	7.0	54000	3.3	21.61	7.14	1.56
13	1	7.6	550000	14.1	3.55	4.91	1.07
14	1	5.4	32000	3.2	1.58	0.23	0.05
15	1	6.9	48000	2.5	1.60	0.56	0.12

第 3 表

実施例	[NP{O(CH ₂ CH ₂ O) _h CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ Li} _a {O(CH ₂ CH ₂ O) _k CH ₃ } _b] _n			
	h	a	k	b
3	7	0.05	7	1.95
4	7	0.82	7	1.18
5	7	0.14	7	1.86
6	7	0.53	7	1.47
7	0	0.28	2	1.72
8	0	0.31	7	1.69
9	1	0.45	2	1.55
10	1.5	0.34	2	1.66
11	5	0.37	3	1.63
12	0	0.32	0	1.68
13	10	1.34	0	0.66
14	0	0.14	22.5	1.86
15	10	0.34	22.5	1.66


実施例 16

実施例 1 で得たポリマーの THF 溶液に、各種塩類の THF 溶液を、 $[N = P(Z)_2 \cdot (MX)_a]$ の a が約 0.3 となるように添加し、THF を減圧下で除去し、溶媒非含有複合体を製造した。塩類としては、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 CF_3SO_3Li 、 $CH_3OCH_2CH_2CFHCF_2SO_3Li$ 、 CF_3COOLi 、 $LiPF_6$ 、 $LiCl$ 、 $AgClO_4$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $NaClO_4$ 、N-メチルピリジニウムパークロレート、テトラエチルアンモニウムパークロレートを用いた。複合体はいずれもゴム状であつた。複合体は光学顕微鏡並びに X 線回折で無変形であることを確認し、示差走査熱分析によりガラス転移点を測定した。導電率は交流複素インピーダンス法により 5 ~ 13000000 Hz の範囲で測定し、これに基づいて算出した 30℃ における交流電導度の値を、既述の方法で測定したりチウムイオンの輸率と合わせて第 4 表に示した。尚、塩濃度に関しては、 a の値が 4 を大幅に上回った場合、結晶相が認められるようになり、電導率も低下するため不都合であり、 a の値が 0.001 を下回る場合は塩の添加効果が認められなくなり無意味であつた。以上のように本発明の電解質は高い導電率と高い目的イオン輸率を有する非常に優れた高分子固体電解質である。

実施例 17

実施例 16 と同様に、実施例 2 ~ 15 のポリマーに a が約 0.3 の比率で $LiClO_4$ を添加した系の交流導電率の測定値を第 5 表に示した。

第 4 表

塩	導電率(S/cm)	カチオン輸率
LiClO_4	4.5×10^{-4}	0.55
LiBF_4	3.0×10^{-4}	0.65
LiPF_6	3.5×10^{-4}	0.64
LiCl	8.5×10^{-5}	
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$	1.8×10^{-4}	0.74
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CFHCF}_2\text{SO}_3\text{Li}$	1.0×10^{-4}	0.90
CF_3COOLi	7.5×10^{-5}	
NaClO_4	4.0×10^{-4}	
AgClO_4	5.5×10^{-4}	
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	9.0×10^{-5}	
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	7.3×10^{-5}	
 N-CH ₃ · ClO ₄	8.0×10^{-5}	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4$	7.0×10^{-5}	

第 5 表

実施例	h	a	k	b	伝導度 S/cm
2	6.5	0.37	6.52	1.63	4.5×10^{-4}
3	7	0.05	7	1.95	5.5×10^{-4}
4	7	0.82	7	1.18	3.5×10^{-4}
5	7	0.14	7	1.86	5.0×10^{-4}
6	7	0.53	7	1.47	4.0×10^{-4}
7	0	0.28	2	1.72	3.0×10^{-4}
8	0	0.31	7	1.69	4.5×10^{-4}
9	1	0.45	2	1.55	3.0×10^{-4}
10	1.5	0.34	2	1.66	3.0×10^{-4}
11	5	0.37	3	1.63	3.0×10^{-4}
12	0	0.32	0	1.68	1.0×10^{-4}
13	10	1.34	0	0.66	1.0×10^{-4}
14	0	0.14	22.5	1.86	3.0×10^{-4}
15	10	0.34	22.5	1.66	3.0×10^{-4}

実施例 18 ~ 29

(1) 正極体の作製

V_2O_5 に対して各種の酸化物を 10 モル % となるように添加し、乳鉢で十分に摩砕、混合した後、白金製のノズル中で加熱、熔融した。この熔融物を高速で回転する銅製ローター上に吹き出し、急冷してリボン状の非晶質物を得た。2 種の混合例では各 5 モル % 添加とした。このようにして得た非晶質物を水に溶解し、 $5.5\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ 、厚さ $20\text{ }\mu\text{ m}$ のステンレス箔の中央部分 36 cm^2 に均一に塗布する。このものを 80°C 程度で乾燥し膜形成を行つた後、 180°C で 5 時間乾燥したものを正極体とした。尚、上記一般式 $(V_2O_5) \cdot (A)_y \cdot zH_2O$ 中の z はいずれも 0.3 であつた。

(2) 負極体の作製

$5.5\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ 、厚さ $20\text{ }\mu\text{ m}$ のステンレス箔の中央部分にリチウム箔 20 mg を圧接したものを負極体とした。

(3) 電解質の作製

実施例 1 のポリマーの THF 溶液に $[N = P(E)_2 \cdot (LiClO_4)_{0.3}]$ となるように $LiClO_4$ の THF 溶液を混合して作成した。

(4) 電池の組み立て

第 4 図は本発明による電池の一具体例であるシート型電池の断面概略図であり、外形寸法は $5.5\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ の名刺サイズに合わせたものであり、厚さは約 0.2 mm のものである。図中 1 は層状構造酸化物膜、2 は金属リチウム、3 は $LiClO_4$ を溶解したホスファゼンポリマー膜、4 はステンレス箔、5 はシール材である。

電池の組み立てにあたっては、上記の正極体上に上記の電解液を塗布し、THFを除去した後、紫外線照射を行い、皮膜の形成を行った。続いて負極体の周辺部の幅約5mmにシール材を塗布したものと貼り合わせ、真空シールを行い、電池を完成させた。

比較のために、正極として結晶質 V_2O_5 粉末と導電剤のアセチレンブラック及び成形用のポリテトラフルオロエチレンを70:25:5に混合して作製したシートであつたことを除いては実施例18と同様の電池を作製し、これを比較例1とした。

又、電解液をプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの1:1混合液に $LiClO_4$ を1mol/lで溶解したものとし、ポリプロピレン製不織布に含浸させたものを使用する以外は、実施例と同様の電池を作製し、これを比較例2とした。尚、正極の層状構造酸化物は、 V_2O_5 と GeO_2 の組み合わせを用いた。

(5) 電池の充放電特性の測定

これらの電池につき、4Vと2Vの間で0.5mAの定電流充放電を行い、このときの各サイクルにおける電池の容量維持率(初回の放電容量を100%とする)を測定した。その結果を第6表に示す。

第 6 表

No.	V ₂ O ₅ に添加した酸化物	容量維持率(%)		
		100回目	200回目	300回目
18	GeO ₂	81	80	76
19	SiO ₂	78	79	75
20	B ₂ O ₃	73	73	68
21	MoO ₃	81	80	77
22	WO ₃	79	80	75
23	Nb ₂ O ₅	78	77	73
24	TeO ₂	75	75	70
25	Bi ₂ O ₃	77	77	73
26	Cr ₃ O ₈	78	77	72
27	ZrO ₂	79	79	75
28	GeO ₂ +MoO ₃	81	79	76
29	SiO ₂ +WO ₃	80	78	74
比較例 1	—	66	51	16
比較例 2	GeO ₂	75	76	(※1)

(※1) デンドライドによる短絡発生のため、241サイクルで中止。

実施例 30 ~ 35

正極の層状構造酸化物の配合比を変更し、ホスファゼンポリマーを平均分子量約36万の実施例2で示されるものとし、負極をリチウム・アルミニウム合金としたことを除いては実施例18と同様に電池を組み立てた。ただし、層状構造酸化物の乾燥は200℃で3時間とした。これらの電池につき4Vと2Vの間で充放電(0.5mA定電流)を行い、この時の300サイクルまでの平均放電量を測定した。結果を第7表に示す。

- 27 -

第 7 表

No.	V_2O_5 に添加した酸化物	V_2O_5 に対する添加濃度(※2)	平均放電量(※3)
30	GeO_2	0.05	100
31	GeO_2	0.3	90
32	MoO_3	0.1	103
33	MoO_3	0.4	95
34	SiO_2	0.05	100
35	SiO_2	0.2	93
比較例 3	—	0	100
比較例 4	GeO_2	0.6	33
比較例 5	MoO_3	0.6	52
比較例 6	SiO_2	0.6	30

(※2) $(V_2O_5)_x \cdot (A)_y \cdot zH_2O$ の式において $x+y=1$ での y の値。尚 z はいずれも 0.2 であった。

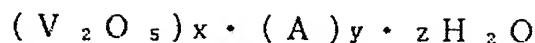
(※3) 層状構造酸化物が V_2O_5 単独の組成での平均放電量を 100 とした場合の比率を示す。

(産業上の利用可能性)

本発明の全固体リチウム二次電池は通常的环境温度で正常に作動する高エネルギー密度の二次電池として有用である。

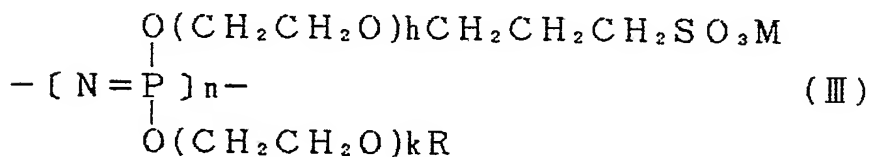
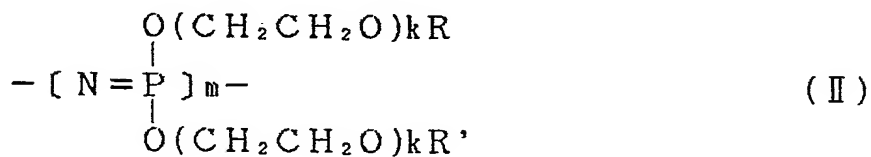
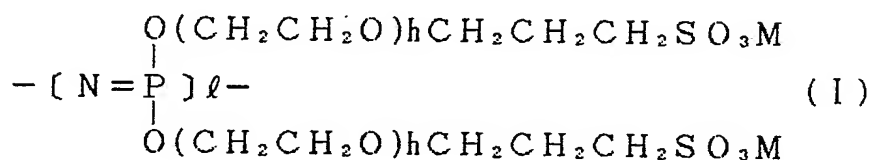
(請求の範囲)

1. 一般式



(ここで $x+y=1$, $y=0.03\sim 0.5$, $z=0.1\sim 1.6$,
Aは GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , MoO_3 , WO_3 ,
 Nb_2O_5 , TeO_2 , Bi_2O_3 , Cr_2O_3 及び ZrO_2 から
選ばれる1種以上の酸化物を示す。)で表わされる
層状構造酸化物を正極活物質とし、リチウム或いはリ
チウム合金を負極活物質とし、式 $\{[N=P(E)_2] \cdot$
 $(LiX)_a\}_b$ で示される化合物を電解質とする全固体リ
チウム二次電池。

i) $[N=P(E)_2]$ は次式(I), (II), (III)で示さ
れるセグメントが任意に配列したスルホン基を有する
オリゴエチレンオキシポリホスファゼン又はこれらの
混合物、



ii) X はアニオン、

- 29 -

- iii) M は I 及び II 族の金属、
 iv) R、R' は独立にメチル、エチル又はプロピル基、
 v) h 及び k はエチレンオキシ単位の平均の繰り返し数でそれぞれ、 $0 \leq h \leq 15$ 、 $0 \leq k \leq 22.5$ の範囲の実数値、
 vi) a は (LiX) と $[N = P(E)_2]$ の比であり、約 0.001 ~ 約 4 の実数値、

vii) ℓ 、m、n は $3 \leq b = \ell + m + n \leq 200000$ の範囲の 0 又は正の整数値をとり、かつ $\ell + n \neq 0$ を意味する。

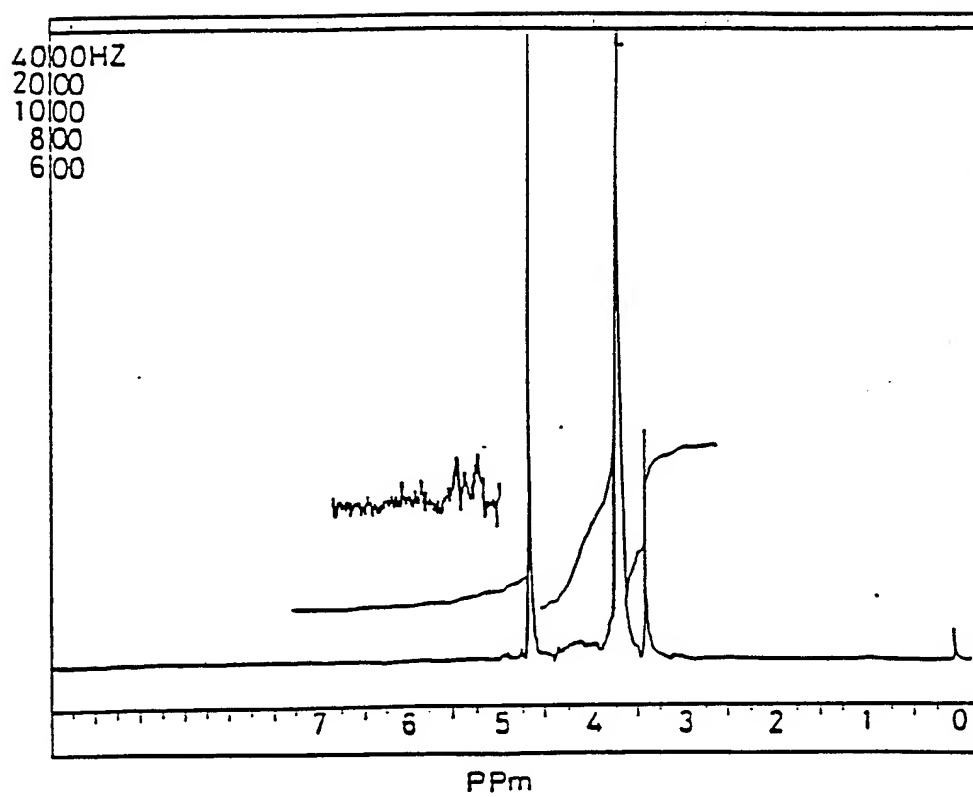
2. X が $CF_3SO_3^-$ 、 NCS^- 、 I_3^- 、 NO_3^- 、 CF_3COO^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 NO_2^- 、 SiF_5^- 、 FSO_3^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 $TCNQ^-$ 、 CCl_3COO^- 、 DDQ^{2-} 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、 $AlCl_4^-$ 及び

$R-O-CH_2CH_2CFHCF_2SO_3^-$ [又は
 $-(CH_2CH_2O)_n-R'$ 、 $-(CH_2\overset{\underset{|}{CH_3}}{CH}O)_n-R'$ 、

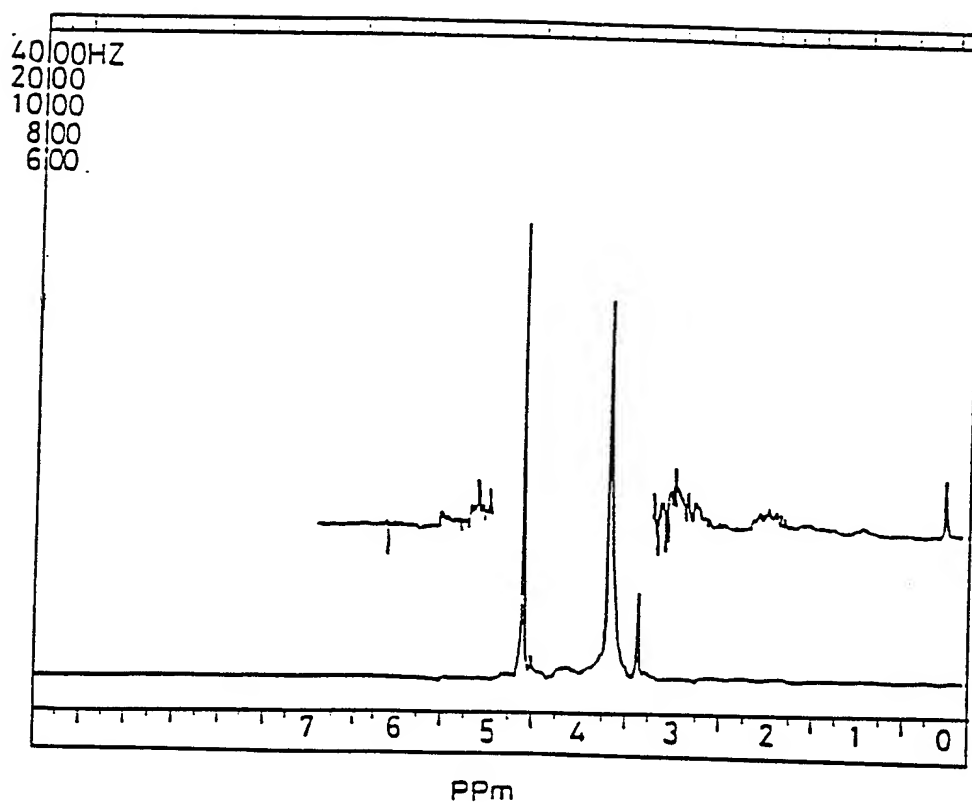
又は $-(CH\overset{\underset{|}{CH_3}}{CH}CH_2O)_n-R'$ を示し、R' は H、 CH_3 、

C_2H_5 又は C_3H_7 であり、n はオリゴエチレンオキシ又はオリゴプロピレンオキシ鎖の平均の繰り返し数を示すもので $0 \leq n \leq 10^5$ の実数値をとる。] から選ばれるアニオンである請求の範囲第 1 項記載のリチウム二次電池。

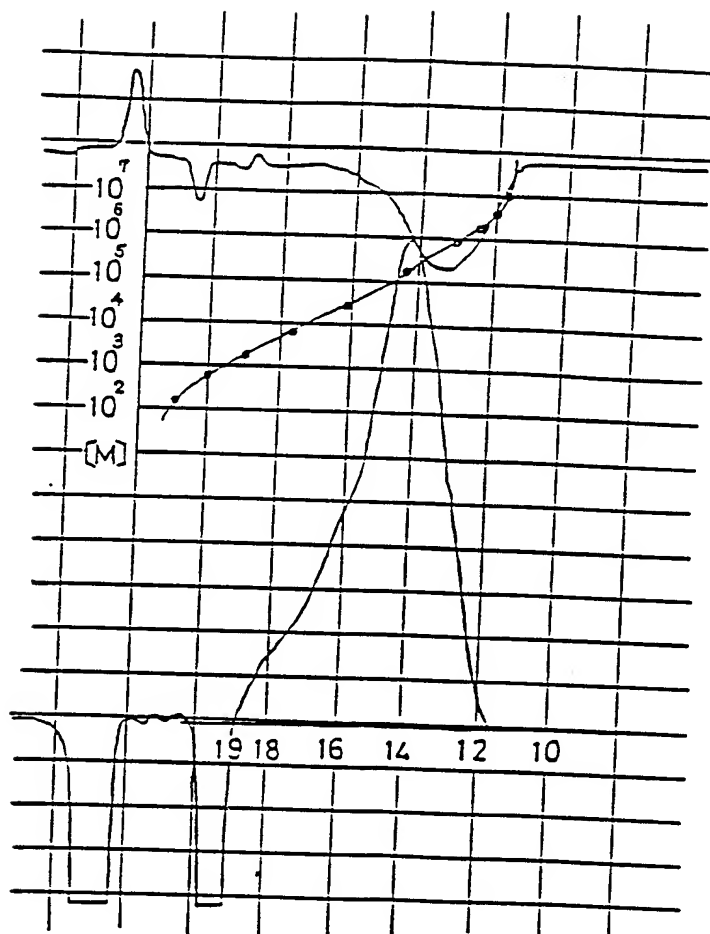
第 / 図



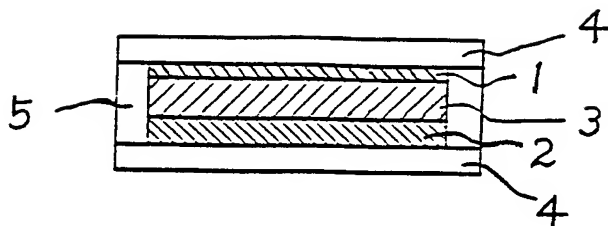
第 2 図



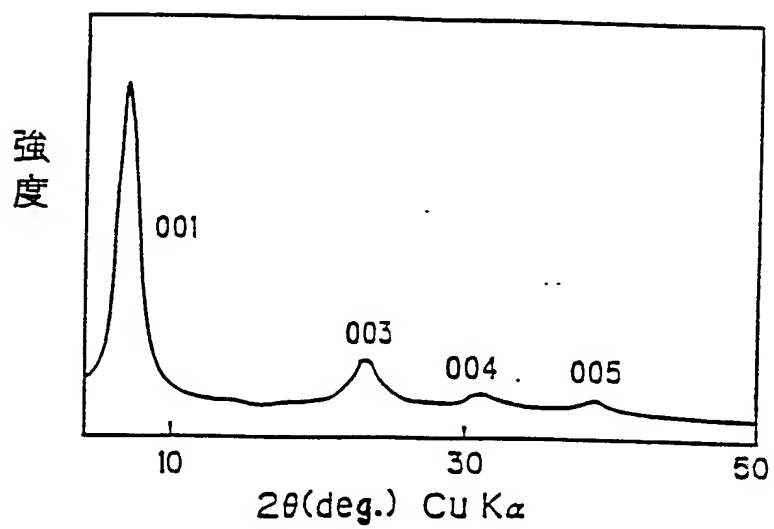
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00210

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> Int. Cl⁵ H01M10/40 </div>																				
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: right; margin-right: 100px;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</td> </tr> </table> <div style="margin-top: 10px;"> IPC H01M10/36 - 10/40, 4/58, 6/18, C08G79/02 </div> <div style="margin-top: 10px; text-align: center; font-size: small;"> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ </div> <div style="margin-top: 10px;"> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width: 50%;">1942 - 1990</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1973 - 1990</td> </tr> </table> </div>			Classification System	Classification Symbols	Jitsuyo Shinan Koho	1942 - 1990	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1973 - 1990												
Classification System	Classification Symbols																			
Jitsuyo Shinan Koho	1942 - 1990																			
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1973 - 1990																			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; text-align: left;">Category *</th> <th style="width: 70%; text-align: left;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; text-align: left;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>JP, A, 61-254626 (Research Corp.), 12 November 1986 (12. 11. 86)</td> <td style="text-align: center;">1, 2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>J. Am. Chem. Soc., Vol.106, (1984), P. M. Blonsky et al. [Polyphosphazene Solid Electrolytes] p.6854-6855</td> <td style="text-align: center;">1, 2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>JP, A, 62-274555 (Toshiba Battery Co., Ltd.), 28 November 1987 (28. 11. 87), Line 9, upper right column to line 18, lower left column; page 2</td> <td style="text-align: center;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>JP, A, 61-91868 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 9 May 1986 (09. 05. 86), Lines 5 to 9, lower left column, page 1</td> <td style="text-align: center;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>JP, A, 63-162724 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 6 July 1988 (06. 07. 88)</td> <td style="text-align: center;">1, 2</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	Y	JP, A, 61-254626 (Research Corp.), 12 November 1986 (12. 11. 86)	1, 2	Y	J. Am. Chem. Soc., Vol.106, (1984), P. M. Blonsky et al. [Polyphosphazene Solid Electrolytes] p.6854-6855	1, 2	Y	JP, A, 62-274555 (Toshiba Battery Co., Ltd.), 28 November 1987 (28. 11. 87), Line 9, upper right column to line 18, lower left column; page 2	1	Y	JP, A, 61-91868 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 9 May 1986 (09. 05. 86), Lines 5 to 9, lower left column, page 1	1	Y	JP, A, 63-162724 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 6 July 1988 (06. 07. 88)	1, 2
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																		
Y	JP, A, 61-254626 (Research Corp.), 12 November 1986 (12. 11. 86)	1, 2																		
Y	J. Am. Chem. Soc., Vol.106, (1984), P. M. Blonsky et al. [Polyphosphazene Solid Electrolytes] p.6854-6855	1, 2																		
Y	JP, A, 62-274555 (Toshiba Battery Co., Ltd.), 28 November 1987 (28. 11. 87), Line 9, upper right column to line 18, lower left column; page 2	1																		
Y	JP, A, 61-91868 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 9 May 1986 (09. 05. 86), Lines 5 to 9, lower left column, page 1	1																		
Y	JP, A, 63-162724 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 6 July 1988 (06. 07. 88)	1, 2																		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> [*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family																
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family																			
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">May 8, 1990 (08. 05. 90)</td> <td style="text-align: center;">May 21, 1990 (21. 05. 90)</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">International Searching Authority</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Japanese Patent Office</td> <td></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	May 8, 1990 (08. 05. 90)	May 21, 1990 (21. 05. 90)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	Japanese Patent Office											
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report																			
May 8, 1990 (08. 05. 90)	May 21, 1990 (21. 05. 90)																			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer																			
Japanese Patent Office																				

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. H01M10/40		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P O	H01M10/36-10/40.4/58,6/18, C08G79/02	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1942-1990年 日本国公開実用新案公報 1973-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 61-254626 (リサーチ・コーポレーション), 12. 11月. 1986 (12. 11. 86),	1, 2
Y	J. Am. Chem. Soc., 第106巻, (1984), P. M. Blonsky et al 「Polyphosphazene Solid Electrolytes」, p. 6854-6855	1, 2
Y	JP, A, 62-274555 (東芝電池株式会社), 28. 11月. 1987 (28. 11. 87), 第2頁右上欄第9行-左下欄第18行	1
Y	JP, A, 61-91868 (松下電器産業株式会社), 9. 5月. 1986 (09. 05. 86), 第1頁左下欄第5-9行	1
Y	JP, A, 63-162724 (大塚化学株式会社),	1, 2
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 08. 05. 90	国際調査報告の発送日 21.05.90	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 浅見 節子	5 H 8 9 3 9

第2ページから続く情報

(欄の続き)

6. 7月. 1988 (06. 07. 88)

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

DERWENT-ACC-NO: 1990-290529

DERWENT-WEEK: 199826

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: All-solid-state secondary lithium battery having high energy density at normal environmental temps.

INVENTOR: INUBUSHI A; NAKACHO Y ; NAKANAGA T ; TADA Y

PATENT-ASSIGNEE: OTSUKA KAGAKU KK[SAKB]

PRIORITY-DATA: 1989JP-044328 (February 22, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 9010317 A	September 7, 1990	EN
JP 02223160 A	September 5, 1990	JA
DE 4090275 T	February 21, 1991	DE
DE 4090275 C	February 27, 1992	DE
US 5114809 A	May 19, 1992	EN
JP 2759479 B2	May 28, 1998	JA

DESIGNATED-STATES: DE US

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO1990010317A	N/A	1990WO- JP00210	February 21, 1990
JP 02223160A	N/A	1989JP- 044328	February 22, 1989
JP 2759479B2	N/A	1989JP- 044328	February 22, 1989
DE 4090275C	N/A	1990DE- 4090275	February 21, 1990
US 5114809A	N/A	1990WO- JP00210	February 21, 1990
US 5114809A	N/A	1990US- 598648	October 19, 1990
DE 4090275T	Based on	1991DE- 4090276	February 21, 1991

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPS	C07F9/02 20060101
CIPS	C08G65/32 20060101
CIPS	C08G79/02 20060101
CIPS	C08G81/00 20060101
CIPS	C08L71/02 20060101
CIPS	C08L85/02 20060101
CIPS	H01M10/40 20060101
CIPS	H01M4/02 20060101
CIPS	H01M4/04 20060101
CIPS	H01M4/40 20060101
CIPS	H01M4/48 20060101
CIPS	H01M4/58 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 9010317 A

BASIC-ABSTRACT:

A all solid-state secondary Li battery comprises a positive electrode active material (1), a negative electrode active material (3) and an electrolyte (2). (1) is a layered oxide of formula (I) $(V_{2O5})_x (A)_y zH_{2O}$ (I) where $x + y = 1$, $y = 0.03 - 0.5$, $z = 0.1 - 1.6$; A is GeO_2 , SiO_2 , B_{2O3} , MoO_3 , WO_3 , Nb_{2O5} , TeO_2 , Bi_{2O3} , Cr_3O_6 or ZrO_2 . (3) is Li or an Li alloy. (2) is a cpd of formula $((N=P(E)_2)(LiX)_a)_b$. where $(N=P(E)_2)$ is an oligoethyleneoxy polyphosphazene cpd having sulphone gps (4). (4) contain segments represented by formule (II), (III), (IV) where X is an anion; M is a metal of gp I or II or the periodic table; R and R' are independently CH_3- , C_2H_5- or C_3H_7- ; h and k are the mean repeat numbers of the ethyleneoxy unit; $h = 0$ to 15 , $k = 0$ to 22.5 a represents the ratio $(LiX)/(N=P(E)_2)$ and is $0.001-4$. l, m, n are independently 0 or positive integers and satisfy the relations $b = l + m + n$ is 3 to 200000, $l + n$ is not 0.

ADVANTAGE - Having a high energy density. @(37pp Dwg.No.0/0)@

TITLE-TERMS: SOLID STATE SECONDARY LITHIUM BATTERY
HIGH ENERGY DENSITY NORMAL ENVIRONMENT
TEMPERATURE

DERWENT-CLASS: A26 A85 L03 X16

CPI-CODES: A06-B; A10-E21; A12-E06; L03-E03;

EPI-CODES: X16-B01X; X16-E01; X16-J;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0013 0041 0044 0047 0050 0053 0056
0059 0062 0065 0068 0134 0137 0185 0188
0191 0194 0201 0203 0231 1279 1311 1588
1592 2001 2002 2014 2022 2551 2585 2739

Multipunch Codes: 028 038 039 04- 05- 06- 07- 08- 09& 09- 10& 10-
147 153 17& 17- 18& 18- 19& 19- 198 20& 228
230 231 24- 240 250 31- 336 506 509 546 575
583 589 60- 623 627 688 720 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1990-125443

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1990-223558